

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. Februar 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/012939 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: B32B 27/34, 27/08, B65D 85/76

(74) Anwälte: KUTZENBERGER, Helga usw.; Kutzenberger & Wolff, Theodor-Heuss-Ring 23, 50668 Köln (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008256

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juli 2003 (25.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 34 783.2 30. Juli 2002 (30.07.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): CFS KEMPTEN GMBH [DE/DE]; Roemerstr. 12, 87437 Kempten (DE).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BERNIG, Walter [DE/DE]; Rottachbergweg 5, 87549 Rettenberg (DE). DUJARDIN, Bernard [BE/BE]; 316 Avenue de Mesidor, B-1180 Brüssel (BE). JENDROSCH, Stefan [DE/DE]; Anwandweg 26, 87700 Memmingen (DE). SCHWEITZER, Christoph [DE/DE]; An der Ölmuehle 25, 87634 Obergünzburg (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FILM COMPRISING A GAS BARRIER LAYER

(54) Bezeichnung: FOLIE MIT EINER GASBARRIERESCHICHT

(57) Abstract: The invention relates to a single-layer or multilayer film made of at least one O₂ barrier layer that essentially consists of a mixture of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) and at least one multi polyamide, the use of said film for packaging perishable, gas-generating products such as food, and a packaging for perishable, gas-generating products, which is made of the inventive film, particularly a cheese-aging bag.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine ein-oder mehrschichtige Folie aus wenigstens eine O₂-Barrierschicht bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und wenigstens einem Multipolyamid, die Verwendung der Folie zur Verpackung von verderblichen, gasenden Produkten, wie Lebensmitteln, sowie eine Verpackung für verderbliche, gasende Produkte, aus der Folie, insbesondere einen Käse reifebeutel.

WO 2004/012939 A1

Folie mit einer Gasbarriereschicht

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Kunststoffolie, die wenigstens eine Gasbarriereschicht bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und wenigstens einem Multipolyamid aufweist, die Verwendung dieser Folie zur Verpackung von verderblichen, gasenden Produkten, wie Lebensmittel, sowie eine Verpackung für verderbliche, gasende Produkte, wie Lebensmittel, insbesondere Käse reifebeutel aus dieser Folie.

Zahlreiche verderbliche Produkte, wie Lebensmittel, werden zum Schutz vor Umwelteinflüssen, wie Sauerstoff und/oder Feuchtigkeit, in Kunststoffolien verpackt, um dadurch ihre Haltbarkeit zu steigern. Manchmal gasen diese Produkte während ihrer Lagerung noch, da sie zum Zeitpunkt der Verpackung noch nicht ausgereift sind. So wird beispielsweise bei der Käse reifung durch die Käsemikroflora Kohlendioxid gebildet. Von einem Verpackungsmaterial für verderbliche, gasende Produkte, insbesondere für Lebensmittel, wird daher eine niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit neben einer ausreichend hohen Kohlendioxiddurchlässigkeit verlangt. Dadurch soll das Produkt vor Sauerstoff von außen geschützt und gleichzeitig das sich bildende Kohlendioxid nach außen abgegeben werden. Durch die Abgabe des sich bildenden CO_2 an die Umgebung aus der Verpackung heraus wird verhindert, daß sich das Kohlendioxid in der Verpackung anreichert und die Verpackung durch Überdruck zerplatzt.

Verderbliche, gasende Lebensmittel enthalten häufig auch Feuchtigkeit. So ist z. B. ein noch nicht vollständig gereifter Käse nach seiner Behandlung mit Salzlake noch feucht. Von einem geeigneten Verpackungsmaterial für ein solches Produkt mit einer schwankenden Feuchtigkeit wird daher eine geringe Abhängigkeit der Sauerstoffundurchlässigkeit bzw. der Kohlendioxiddurchlässigkeit von dem jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt des verpackten Gutes oder der Umgebung verlangt.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Kunststoffolien zur Verpackung von verderblichen, gasenden Produkten wie reifendem Käse entwickelt. Es besteht jedoch weiterhin ein Bedarf an leicht zu verarbeitenden Kunststoffolien als Verpackungsmaterial mit einer möglichst niedrigen Sauerstoffdurchlässigkeit, die weitgehend unabhängig von der Umgebungsfeuchte und/oder der Feuchtigkeit des

BESTÄTIGUNGSKOPIE

verpackten Gutes ist und mit einer ausreichenden Kohlendioxiddurchlässigkeit, die im trockenen wie im feuchten Zustand jeweils ein Vielfaches der Sauerstoffdurchlässigkeit beträgt, so daß nicht nur die Verderblichkeit eines noch reifenden und damit gasenden Lebensmittels wie Käse, sondern auch die Gefahr des Berstens einer Verpackung während des Reifeprozesses weitgehend verhindert werden kann.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Kunststoffolie mit einer möglichst niedrigen Sauerstoffdurchlässigkeit zur Verfügung zu stellen, die weitgehend unabhängig von dem Feuchtigkeitsgehalt des verpackten Produktes und/oder der Umgebungsfeuchte ist und deren Kohlendioxiddurchlässigkeit zur Sauerstoffdurchlässigkeit $\geq 3:1$ beträgt.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das zur Verfügung-Stellen einer Kunststoffolie gelöst, die wenigstens eine O_2 -Gasbarriereschicht bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und wenigstens einem Multipolyamid umfaßt oder daraus hergestellt ist, wobei das Multipolyamid aus den 3 Komponenten

- I. Hexamethyldiamin/Adipinsäure (Polyamid 6, 6),
- II. Hexamethyldiamin/Acelainsäure (Polyamid 6, 9) und/oder Hexamethyldiamin/Sebazinsäure (Polyamid 6, 10) und
- III. Hexamethyldiamin/Isophthalsäure (Polyamid 6 I) und/oder Hexamethylen/Terephthalsäure (Polyamid 6 T)

aufgebaut ist.

Das zur Herstellung der O_2 -Gasbarriereschicht zum Einsatz kommende Multipolyamid ist vorzugsweise aus

- a.) 15 – 75 mol% der Komponente I,
- b.) 15 – 55 mol% der Komponente II und
- c.) 10 – 70 mol% der Komponente III

aufgebaut, wobei die Gesamtmenge der Komponenten immer 100 mol% ergeben muß.

Weiter bevorzugt für die Herstellung der O₂-Gasbarriereschicht ist ein Multipolyamid, das aus

- a.) 50 – 60 mol% der Komponente I,
- b.) 15 – 55 mol% der Komponente II,
- c.) 10 – 45 mol% der Komponente III

aufgebaut ist, wobei die Gesamtmenge der Komponenten immer 100 mol% ergeben muß.

Ganz besonders bevorzugt wird für die Herstellung der Mischung, aus der die O₂-Gasbarriereschicht aufgebaut wird, ein Multipolyamid verwendet, das aus

- a.) 35 – 55 mol% der Komponente I,
- b.) 15 – 55 mol% der Komponente II und
- c.) 10 – 30 mol% der Komponente III

aufgebaut ist, wobei die Gesamtmenge der Komponenten immer 100 mol% ergeben muß.

Zur Herstellung der Mischung, aus der die O₂-Gasbarriereschicht im wesentlichen besteht, wird vorzugsweise ein Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer aus 20 – 50 mol% Ethylen, besonders bevorzugt 42 – 48 mol% Ethylen, ganz besonders bevorzugt 38 – 48 mol% Ethylen, verwendet, das durch Verseifung des entsprechenden Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren hergestellt worden ist.

Die Mischung, die zur Herstellung der O₂-Gasbarriereschicht eingesetzt wird, besteht vorzugsweise aus 10 – 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 – 40 Gew.-% EVOH und 55 – 90 Gew.-% bzw. besonders bevorzugt 60 – 80 Gew.-% des vorstehend beschriebenen Multipolyamid, wobei die Gesamtmenge der beiden Komponenten immer 100 Gew.-% ergeben muß. Vorzugsweise werden die beiden

Mischungskomponenten zur Herstellung der Mischung in üblichen Mischaggregaten zu einem Polymerblend verarbeitet.

Vorzugsweise weist die erfindungsgemäße Folie neben der O₂-Gasbarriereschicht noch wenigstens 2 Außen- oder Oberflächenschichten auf, wovon zumindest eine siegelbar sein sollte.

Die Siegelschicht enthält vorzugsweise die üblichen als Siegelschichtmaterial verwendeten Polymeren oder Mischungen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat, vorzugsweise mit einem Gehalt an Vinylacetat von höchstens 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymeren, Copolymerisate aus Ethylen und einem Ester einer α -, β -ungesättigten Carbonsäure, wie Butylacrylat oder Ethylacrylat, Copolymerisate aus Ethylen und einer α -, β -ungesättigten Carbonsäure, wie Acrylsäure, wobei vorzugsweise der Gehalt an Carbonsäure höchstens 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Copolymeren, beträgt, Copolymerisate aus Ethylen und α -Olefinen mit wenigstens 3 C-Atomen wie Buten, Hexen, Octen, 4-Methyl-1-penten (LLDPE = Linear Low Density Polyethylen), wobei das Copolymerisat aus Ethylen und α -Olefin mit konventionellen Katalysatoren oder mit Metallocenkatalysatoren hergestellt sein kann und die Dichte des Copolymerisats im Bereich von 0,915 – 0,93 g/cm³ liegen sollte. Weiterhin geeignet als Siegelschichtmaterial ist VLDPE (Very Low Density PE), dessen Dichte \leq 0,915 g/cm³ beträgt. Als Siegelschichtmaterial wird vorzugsweise eine Mischung aus 40 – 65 Gew.-% LLDPE und 35 – 60 Gew.-% Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisats eingesetzt, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% der Polymerkomponenten.

Sowohl die Siegelschicht als auch die zweite Außen- bzw. Oberflächenschicht kann die üblichen Additive wie Antiblock-, Antistatik- und/oder Gleit-Mittel enthalten. Zur Herstellung der zweiten Oberflächenschicht werden Polymere verwendet, die zur Herstellung der Siegelschicht, wie vorstehend angegeben, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt bestehen beide Außen- bzw. Oberflächenschichten aus denselben Polymerkomponenten, wobei aber unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Komponenten vorliegen können. Bevorzugt weist die zweite Außen- bzw. Oberflächenschicht ein Schichtmaterial auf, das aus einer

Mischung aus 1 – 25 Gew.-% LLDPE und 99 – 75 Gew.-% eines Copolymerisats aus Ethylen/Vinylacetat besteht, jeweils bezogen auf 100 Gew.-% der Polymerkomponenten.

Vorzugsweise ist daher die erfindungsgemäße Folie mehrschichtig aufgebaut, wobei außer der O₂-Gasbarriereschicht die Folie noch 2 Oberflächen- bzw. Außenschichten aufweist, wovon eine siegelbar ist und beide Außenschichten mit der O₂-Gasbarriereschicht jeweils vorzugsweise über Haftvermittlerschicht verbunden sind.

Als Material für die Haftvermittlerschicht kann bevorzugt ein Kaschierklebstoff auf Basis von Polyurethanen oder Polyesterurethanen oder eines extrudierbaren Polymeren verwendet werden. Bevorzugt wird als extrudierbarer Haftvermittler ein modifiziertes Polyolefin eingesetzt. In bevorzugter Form ist dies ein Polyolefin mit Carboxylgruppen wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, ein Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisat oder ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat, das jeweils zumindest mit einem Monomeren aus der Gruppe der α -, β - einfach ungesättigten Dicarbonsäuren, wie beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder deren Säuranhydriden, Säureestern, Säureamiden oder Säureimiden gepropft ist. Als extrudierbare Haftvermittlerpolymere können neben Copolymerisaten von Ethylen mit α -, β - einfach ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure oder deren Metallsalze, wie Zink oder Natrium und/oder deren Alkyl(C₁-C₄)Ester oder entsprechenden Pfropfpolymeren auf Polyolefinen wie z. B. Polyethylen, Polypropylen oder Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisaten, die mit einem Monomer der genannten ungesättigten Säuren pfropfpolymerisiert sind, zum Einsatz kommen. Besonders bevorzugt sind Polyolefine mit gepropften α -, β - einfach ungesättigten Dicarbonsäureanhydrid, insbesondere mit Maleinsäureanhydrid gepropftes Ethylen/ α -Olefin-Copolymerisat oder gepropftes Ethylen/Vinylacetat-Copolymerisat, vorzugsweise mit m-LLDPE abgemischt. Dabei kann eine solche Mischung 40 – 60 Gew.-% LLDPE aufweisen.

Vorzugsweise kann wenigstens eine der Haftvermittlerschichten eingefärbt sein, vorzugsweise mit Hilfe eines lebensmittelrechtlich zugelassenen Farbstoffes.

Die erfindungsgemäße O₂-Gasbarriereschicht hat vorzugsweise eine Dicke von mindestens 3 µm, besonders bevorzugt von 4 – 10 µm. Die gegebenenfalls vorhandenen Außenschichten, d. h. die Oberflächenschichten, haben jeweils eine Dicke von 5 – 20 µm, vorzugsweise eine Dicke von 8 – 17 µm und die gegebenenfalls vorhandenen Haftvermittlerschichten haben jeweils vorzugsweise eine Dicke von 5 – 20 µm, vorzugsweise 6 – 18 µm.

Die erfindungsgemäße Ein- oder Mehrschichtfolie kann nach allen bekannten Verfahren wie dem Folienlaminations- oder Extrusions- oder Folienblas-Verfahren, vorzugsweise gemäß einem Coextrusionsfolienblasverfahren hergestellt werden.

Vorzugsweise ist die Folie zumindest mono-, besonders bevorzugt biaxial gereckt, wobei sowohl in Längs- als in Querreckung mindestens ein Reckverhältnis von 1:3 angestrebt wird.

Vorzugsweise ist die erfindungsgemäße Folie schrumpffähig, besonders bevorzugt weist sie einen Schrumpf in Längsrichtung von mindestens 30%, vorzugsweise mindestens 35%, und in Querrichtung von wenigstens 35%, vorzugsweise mindestens 38%, bei einer Temperatur von 90 – 100 °C auf. Dazu ist mindestens eine Schicht der erfindungsgemäßen Folie vernetzt, vorzugsweise durch Bestrahlung bzw. e-Strahlhärtung.

Dadurch, daß die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie vorzugsweise Außenschichten mit einem hohen Anteil an Polyolefinen, vorzugsweise Polyethylen, aufweist, weist sie auch eine geringe Wasserdampfdurchlässigkeit auf.

Da mit der erfindungsgemäßen Folie ein Verhältnis von Sauerstoffdurchlässigkeit zu Kohlendioxiddurchlässigkeit von mindestens 1:3 und eine niedrige Sauerstoffdurchlässigkeit erzielt wird, wobei die Sauerstoffdurchlässigkeit weitgehend unabhängig von der Feuchtigkeit des verpackten Produktes und/oder der Umgebungsfeuchte ist und daher der Wert trocken zu feucht höchstens im Bereich 1:0,90 bis 1: 1,25, vorzugsweise 1:0,95 bis 1:1,20, schwankt, eignet sich die erfindungsgemäße Folie insbesondere als Verpackungsmaterial für gasende Lebensmittel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Folie, vorzugsweise einer mehrschichtigen Folie zur Verpackung von verderblichen, gasenden Produkten, vorzugsweise von Lebensmitteln. Die erfindungsgemäße Folie eignet sich besonders zur Verpackung von Käse, vorzugsweise von halbhartem und/oder hartem Käse, besonders bevorzugt von noch reifendem Käse.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine Verpackung für verderbliche, gasende Produkte, vorzugsweise Lebensmittel, besonders bevorzugt von noch reifendem Käse, aus der erfindungsgemäßen Folie.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Käsereifebeutel aus der erfindungsgemäßen Folie, vorzugsweise einer mehrschichtigen Folie.

Die Sauerstoffdurchlässigkeit der erfindungsgemäßen Folie wird nach ASTM D3985 bestimmt. Dazu wird die eine Seite der Folie unter kontrollierten Bedingungen Sauerstoff ausgesetzt und die Transmissionsrate auf der anderen Seite der Folie gemessen.

Die Kohlendioxiddurchlässigkeit der Folie wird analog zu ASTM D3985 bestimmt.

Sowohl Sauerstoff- als auch Kohlendioxiddurchlässigkeit werden bei verschiedener Umgebungsfeuchtigkeit bestimmt.

Die Messungen der Gasdurchlässigkeit bei einer relativen Feuchte von 85% erfolgten mit dem Meßgerät Ox-Tran Twin der Firma Mocon und die Messungen bei einer relativen Feuchte von 0% mit dem Meßgerät L100 der Firma Lissy.

Die Werte der O₂ bzw. CO₂-Gasdurchlässigkeit von einer nur aus einer Polymerkomponente der erfindungsgemäßen O₂-Gasbarriereschicht und von einer erfindungsgemäßen O₂-Barriereschicht bei einer relativen Feuchte von 0% bzw. von 85% zeigt die Tabelle 1 A bzw. 1 B.

Tabelle 1 A:

| Gasdurchlässigkeit in ml/m ² x d x bar nach Brugger | | 23°C; 0 % rel. Feuchte (trocken) | | 23°C; 85 % rel. Feuchte (feucht) | | O ₂ : CO ₂ | | O ₂ | | CO ₂ | |
|---|---------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|----------------------------------|----------|----------------|----------------|-----------------|----------------|
| Schichtmaterial | Schichtstärke | O ₂ | CO ₂ | O ₂ | CO ₂ | trocken | feucht | trocken/feucht | trocken/feucht | trocken/feucht | trocken/feucht |
| Multipolyamid* | 50,0 µ | 41 | 128 | 28 | 294 | 1 : 3,15 | 1 : 10,4 | 1 : 1,4 | | 1 : 0,4 | |
| EVOH mit 44 Mol% Ethylen | | | | | | | | | | | |
| Multipolyamid* (70% Gew.-%) u. EVOH (30 Gew.-%) | 6,0 µ | 152 | 481 | 150 | 959 | 1 : 3,21 | 1 : 6,4 | 1 : 1,0 | | 1 : 0,5 | |

Tabelle 1 B:

| Spezifische Gasdurchlässigkeit (Brugger- wert x Schichtdicke) ml/m ² x d x bar | | 1400 | | 14700 | | 1 : 3,2 | | 1 : 10,4 | | 1 : 1,4 | | 1 : 0,4 | |
|--|------|------|------|-------|------|---------|---------|----------|--|----------|--|---------|--|
| Multipolyamid* | 50 µ | 2050 | 6406 | 891 | 5708 | 1 : 3,2 | 1 : 6,4 | 1 : 1,01 | | 1 : 1,01 | | 1 : 0,5 | |
| Multipolyamid* (70% Gew.-%) u. EVOH (30 Gew.-%) | 6 µ | 901 | 2863 | | | | | | | | | | |

Multipolyamid* = Polyamid BM17SBG von EMS-Chemie AG (Schweiz)

Beispiel 1

Eine erfindungsgemäße Folie mit folgendem Schichtaufbau:

- a) einer Außenschicht,
- b) einer Haftvermittlerschicht,
- c) einer O₂-Barrierschicht,
- d) einer Haftvermittlerschicht und
- e) einer Siegelschicht als Außenschicht.

wurde mit Hilfe des Coextrusionsfolienblas-Verfahrens hergestellt, wobei sie in Längsrichtung 1:3,3 und in Querrichtung 1:3,5 gereckt wurde.

Die Gesamtdicke der Folie betrug 55 µm. Die Dicken der einzelnen Schichten betrugen: 10 µm für die Außenschicht a), 8 µm für die Haftvermittlerschicht b), 6 µm für die O₂-Gasbarrierschicht c), 16 µm für die Haftvermittlerschicht d) und 15 µm für die Siegelschicht e).

Als Materialien für die einzelnen Schichten wurden verwendet:

für die Außenschicht a.) eine Mischung aus 56 Gew.-% eines EVA, 40 Gew.-% LLDPE und 4 Gew.-% Antiblockiermittel,

für die Haftvermittlerschicht b) eine Mischung aus 50 Gew.-% eines mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem EVA und 50 Gew.-% LLDPE,

für die O₂-Barrierschicht c) eine Mischung aus EVOH mit 44 Mol-% Ethylen und einem Multipolyamid im Gewichtsverhältnis EVOH zu Multipolyamid 30:70,

für die Haftvermittlerschicht d) eine Mischung aus 50 Gew.-% eines mit Maleinsäureanhydrid modifiziertem EVA und 50 Gew.-% LLDPE,

für die Siegelschicht e) eine Mischung aus 78 Gew.-% EVA, 20 Gew.-% LLDPE und 2 Gew.-% Antiblockiermittel und Gleitmittel.

Die Werte der O₂-Gasdurchlässigkeit der erfindungsgemäßen Folie bei einer relativen Feuchte von 0% und von 85% zeigt die Tabelle 2, wobei die Messungen gemäß den vorstehenden Aufgaben durchgeführt wurden.

Die Messungen der Gasdurchlässigkeit bei einer relative Feuchte von 85% erfolgten mit dem Meßgerät Ox-Tran Twin der Firma Mocon und die Messungen bei einer relativen Feuchte von 0% mit dem Meßgerät L100 der Firma Lissy.

Tabelle 2:

| Spezifische Sauerstoffdurchlässigkeit [ml/m ³ x d x bar] | | Spezifische Kohlendioxiddurchlässigkeit [ml/m ³ x d x bar] |
|--|-------------------|--|
| Mischung aus EVOH und Multipolyamid* | 30/70 (Gew.-%) | 30:70 (Gew.-%) |
| 0% rel. Feuchte | 644 | 424 x 5,5 |
| 85% rel. Feuchte | 544 | 888 x 5,5 |

Multipolyamid*= Polyamid BM17SBG von EMS-Chemie AG (Schweiz)

Patentansprüche

1. Folie umfassend wenigstens eine O₂-Gasbarriereschicht bestehend im wesentlichen aus einer Mischung aus einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVOH) und wenigstens einem Multipolyamid, wobei das Multipolyamid aus den 3 Komponenten

- I) Hexamethylendiamin / Adipinsäure (Polyamid 6,6),
- II) Hexamethylendiamin / Azelainsäure (Polyamid 6,9) und/oder Hexamethylendiamin / Sebazinsäure (Polyamid 6,10) und
- III) Hexamethylendiamin / Isophthalsäure (Polyamid 6I) und/oder Hexamethylendiamin / Terephthalsäure (Polyamid 6T)

aufgebaut ist.

2. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Multipolyamid aus

- a) 15-75 Mol-% der Komponente I,
- b) 15-65 Mol-% der Komponente II und
- c) 10-70 Mol-% der Komponente III,

wobei die Gesamtmenge der Komponenten I – III immer 100 Mol-% ergeben muß, aufgebaut ist.

3. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Multipolyamid sich aus

- a) 15-60 Mol-% der Komponente I,
- b) 15-55 Mol-% der Komponente II und
- c) 10-45 Mol-% der Komponente III,

wobei die Gesamtmenge der Komponenten I – III immer 100 Mol-% ergeben muß, aufgebaut ist.

4. Folie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Multipolyamid aus
 - a) 35-55 Mol-% der Komponente I,
 - b) 15-55 Mol-% der Komponente II und
 - c) 10-30 Mol-% der Komponente III,wobei die Gesamtmenge der Komponenten I – III immer 100 Mol-% ergeben muß, aufgebaut ist.
5. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer aus 20-50 Mol-% Ethylen, vorzugsweise aus 42-48 Mol-% Ethylen, besonders bevorzugt aus 38-48 Mol-% Ethylen besteht.
6. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die O₂-Gasbarriereschicht aus einer Mischung aus 10-45 Gew.-% EVOH und 55-90 Gew.-% Multipolyamid, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, besteht.
7. Folie gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die O₂-Gasbarriereschicht aus einer Mischung aus 20-40 Gew.-% EVOH und 60-80 Gew.-% Multipolyamid, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Mischung, besteht.
8. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend wenigstens eine Außenschicht, vorzugsweise zwei Außen- bzw. Oberflächenschichten, von denen wenigstens eine Schicht siegelbar ist.
9. Folie gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Außenschicht-Material eine Mischung aus Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (EVA) und LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) verwendet wird.

10. Folie gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Siegelschichtmaterial eine Mischung aus 40 - 65 Gew.-% eines Ethylen/Vinylacetat Copolymerisats und 35 - 60 Gew.-% LLDPE, wobei die Gesamtmenge der Polymerkomponenten immer 100 Gew.-% ergeben muß, eingesetzt wird.
11. Mehrschichtige Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus der O₂-Gasbarriereschicht und 2 Außenschichten aufgebaut ist.
12. Folie gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichten jeweils durch eine Haftvermittlerschicht verbunden sind.
13. Folie gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschichten auf einer Mischung aus mit Maleinsäureanhydrid gefropftem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer und LLDPE basieren.
14. Folie gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest eine Haftvermittlerschicht gefärbt ist.
15. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 - 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie monoaxial, vorzugsweise biaxial gereckt ist.
16. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 - 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie wenigstens eine vernetzte Schicht aufweist.
17. Folie gemäß einem der Ansprüche 1 - 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie schrumpffähig ist.
18. Verwendung einer Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17 zur Verpackung von verderblichen, gasenden Produkten, vorzugsweise Lebensmitteln.
19. Verwendung gemäß Anspruch 19 zur Verpackung von Käse, vorzugsweise noch reifendem Käse.

20. Verwendung gemäß Anspruch 19 oder 20 zur Verpackung von halbhartem und/oder hartem Käse.
21. Verpackung für verderbliche, gasende Produkte, vorzugsweise Lebensmittel, aus einer Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.
22. Verpackung für Käse aus einer Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.
23. Käsereifebeutel aus einer Folie gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17.